



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

Description of  
WO0071465

[Print](#)

[Copy](#)

[Contact Us](#)

[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

▲ top "Redispergierbare of metal oxides of and hydroxides with particle sizes in the nanometer range" the invention relates to redispergierbare metal oxides or metal hydroxides with a voiumengewichteten middle crystallite size between approximately 1 and about 20 Nm as well as a method to their production. Such Partiel can find different technical use: as dielectrics for miniaturized multilayer capacitors, as catalysts, as additions in colors and in cosmetics, as additions to plastics, in order to stabilize these against thermal or photochemical decomposition and/or to change their dielectric and/or magnetic characteristics, and as polishing agents. If the metal component is selected from manganese, iron, cobalt and nickels can have, the metal oxides magnetic characteristics. They are suitable then in particular to become for so called magnetic liquids used.

Production, properties and applications for such magnetic Flüssigkeiten-auch of ferrous fluids are for example contained in the subsequent overview articles: K. Bull city of " magnetic liquid-liquid magnets ", physical ones. Sheet. 46 (1990), No. 10, pages 377-382. They are other subject-matter of the US-A-5 667,716.

Metal oxides with Teilchendurchmessem within the nanometer range can become for example thereby obtained that one does not loosen alkoxide of the metals in one with water mixable solvents, using suitable surfactants an emulsion of this solution in water manufacture, with which the emulsified droplets of the solvent have diameters within the nanometer range, and which metal alkoxides to the oxides hydrolyzed. The disadvantages of this method lie in particular in the fact that the metal alkoxides represent expensive starting materials that additional emulsifiers used to become to have and that the production of the emulsion with droplet sizes within the nanometer range represents expensive method step.

Further is it in accordance with the Chemical Abstracts paper 110: 65662 possible to manufacture finely divided zircon oxide powders by the fact that one in a solution of Zirkonyinitrat on electrochemical paths a base generated, becomes hydrolyzed by which the Zirkonylnitrat bottom deposition of hydrated zirconia.

By calcination crystalline zirconia can become obtained from the hydrated zirconia. In accordance with the Chemical Abstracts paper 114: 31811 can be manufactured mixed oxides of irons, nickels and zinc by the fact that one precipitates from Metallsalzlösungen a hydroxide mixture of these metals electrochemical and the insulated hydroxides to the mixed oxides calcined.

The German patent application 198 40 842 betrifft a method to the production of amorphous and/or crystalline oxides from metals third to fifth main section or the Nebengruppen of the periodic table, which have average particle diameters within the range of 1 to 500 Nm, with which one in organic electrolytes solved Ionen these metals a reduced electrochemical in presence of an oxidant using a cathode and an anode at the cathode. In this method the average particle diameter is by variation of the temperature electrolytes, the electrical voltage and/or. Current intensity as well as

by the type of the optional Leitsalzes which can be used more adjustable. Preferably one accomplishes the method in such a manner that the obtained metal oxides have average particle diameters within the range of approximately 5 to approximately 100 Nm.

The WHERE 96/34829 it is concerned with the problem that particles with a size within the nanometer range strong are inclined to the Agglomerieren. Described one becomes a method the production weak agglomerierter, compressed and/or crystallized nanoskaliger particles, which are characterized by the fact that either (A) amorphous or part-crystalline nanoskalige particle a contained suspension in usual manner from Precursoren for nano-potash towards particles the prepared becomes, whereby the production in a solvent, which possesses for the particles none or only a small solution ability and in presence at least a surface-blocking substance conducted becomes, or (B) an already formed powder from amorphous or part-crystalline nano-potash towards

Particle in presence that bottom (A) indicated at least flat substance (A) indicated solvents suspended bottom in that becomes, or (C) an amorphous or part-crystalline nanoskalige particle contained sol in presence that bottom (A) indicated at least a flat substance in that bottom (A) indicated solvents suspended becomes; and the so prepared suspension conditions is submitted, which lead to a compaction and/or a crystallization that nano-potash towards particles. The surface-blocking substance is preferably selected from non ionic surfactants, cellulose derivatives, längerkettigen alcohols, carbonic acids, amines, amino acids, ss-Dicarbonylverbindungen and polyvinyl alcohols. Polyelectrolytes as for example polycarboxylic acids are not here mentioned.

The article V. S. Zaitsev, D. S. Filimonov, J. A. Presnyakov, R. J. Gambino, B.

Chu: "Physical and Chemical Properties OF of magnetites and magnetite polymer Nanoparticles and Their colloidal one dispersion", J. Colloid interface Sci, 212.4957 (1999) is concerned with production and properties of polymere coated nanoparticles from magnetite, which in particular as contrast agents with magnetic resonance investigations used to become to be able. With the production of the Partiel, which can take place also after a continuous process, quaternary ammonium salts become used as stabilisers. With appropriate choice of the stabiliser aqueous colloids become suspensions obtained, which are stable over months. Separated one one the magnetic Partiel and dries it, can the obtained powders bottom ultrasonic effect again suspended become. A polymer coating made by the fact that one acrylic acid and hydroxyethyl methacrylate in presence of the already preformed nanoparticles polymerised. This means that the synthesis of the nanoparticles themselves not in presence of the polycarboxylic acids made.

The German Utility Model DE-U-93 21,479 a disclosed magnetic liquid on aqueous basis, whereby magnetic iron oxide particles, which preferably exhibit a size from 5 to 20 Nm, by a first monomolecular adsorption layer from satisfied or unsaturated Fatty acids and a second adsorption layer from surface-active alkoxylated fatty alcohols stabilized are.

The invention places itself the object to place a new and flexible method to the production of easy redispergierbarer metal oxides or metal hydroxides to the order. In particular such metal oxides with a crystallite size within the nanometer range are to become prepared, which for magnetic liquids used to become to be able.

A subject-matter of the invention therefore exists in a method to the production of redispergierbarer metal oxides or metal hydroxides with a volume-weighted middle crystallite size between 1 and 20 Nm, whereby one precipitates from aqueous solutions of metal salts by raising of the pH value with a base in presence of polymere carbonic acids metal hydroxide or metal oxide and at least a part of the aqueous phase from the obtained metal oxide or metal hydroxide separates.

The volume-weighted middle crystallite size is assignable with Roentgen diffraction procedures, in particular over an Scherrer analysis. The method is for example described in: C. E. Krill, R. Birringer: "Measuring AVERAGE grain sizes into nanocrystalline material", Phil. Likes. A 77, S. 621 (1998). Therefore the volume-weighted middle crystallite size D can become certain by the connection  $D = K\lambda / \text{ss} \cos\theta$ .

X is the wavelength of the used x-ray, ss is the full width on half height of the reflex at the

diffraction position  $2\theta$ .  $K$  is a constant of the order of magnitude 1, whose exact value depends on the crystal form. One can avoid this uncertainty of  $K$ , by one the line broadening as integral width  $\Delta 2\theta$ , certain, whereby  $\Delta 2\theta$  defined is as the surface the bottom Roentgen diffraction reflex, divided by its maximum intensity  $I_0$ :  $\Delta 2\theta = \frac{1}{I_0} \int I(2\theta) d(2\theta)$  thereby are the sizes  $2\theta_1$  and  $2\theta_2$  the minimal and maximum angular position of the Bragg reflex on the  $2\theta$ -Achse.  $I(2\theta)$  is the measured intensity of the reflex as function of  $2\theta$ . Using this connection arises as equation to the determination of the volume-weighted middle crystallite size  $D$ :  $D = \frac{\lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta}$  the volume-weighted middle crystallite size of magnetic metal oxides the affected saturation magnetization of ferrous fluids. The saturation magnetization is more controllable therefore not only over the content of the ferrous fluids at magnetic oxides, but also over their middle crystallite size.

The method is naturally only suitable to the production of such metal oxides or metal hydroxides, which through failures from solution in the alkaline pH range obtained to become to be able. This is a practical for all transition metals the case. Due to the closer objective to manufacture magnetic metal oxides become than metal component preferably manganese, irons, cobalts or nickels or mixtures of it used.

Bottom separations of at least a part of the aqueous phase from the metal oxide or metal hydroxide understood becomes that one the original resulting suspension so far concentrated that a wet paste stays, or that one the metal oxides or metal hydroxides in form of a dry powder insulated. For example one can separate the obtained metal oxide or metal hydroxide from the aqueous phase thereby that one OS) iche salts from the aqueous phase by dialysis entfernt and the aqueous phase so far evaporates that the water content of the residual mixture from metal oxide or metal hydroxide and water with range between 0 and 90 thread. is appropriate for %. A water content of 0 Gew. means. - over the fact % or a little that the metal oxide or Metalhydroxid is present as practical dry powder. A water content of 90 Gew. - a concentrated suspension of the metal oxide or metal hydroxide with a solid content of 10 Gew. means %. - %. With water contents between these extreme values the mixture from water and metal oxide or metal hydroxide can be present as wet paste. Dry powder and wet paste are in waters again easy more dispersible, in particular if one by cousin additive the polymere carbonic acids into the anionic form transferred, adherent at the surface of the solid particles. Easy one more dispersible means here that the powder goes to bottom formation of a transparent sol through moderate agitation (magnetic stirrer) into suspension. High shearing forces or ultrasound are not necessary.

Alternative ones one can separate the obtained metal oxide or metal hydroxide after the production from the aqueous phase by the fact that one acidifies the aqueous phase so far that the metal oxide or metal hydroxide ausflockt, and from the aqueous phase separates the solid. The separation can take place after common methods as for example decanting, centrifugation or filtration. Also here pastes become or after their drying process dry powder obtained, which is like managing described in waters more dispersible.

The Herstellungsverfahren la operate themselves (3t also continuous, which means an elevated economy of the method. One proceeds in such a way that one precipitates from aqueous solutions of metal salts by raising of the pH value with a base in presence of polymere carbonic acids metal hydroxide or metal oxide continuous, by one A) a first container with the aqueous solution of the Metalisalz and a second container with an aqueous alkaline solution of a base and a polymere carbonic acid makes available, infers from b) from both containers continuous solution and the two solutions in one mix-strain mixed and erwünschtenfalls C mix-strains) in one rear located tube the drop reaction locks.

To the continuous removal of the solutions from the containers in the indexing step b) for example continuous working pumps are as for example hose pumps suitable. The mixing ratio of the two solutions can become by the pumping volumes or the pump speed adjusted. The stoichiometry concerning the desired precipitation product becomes here that by means of pumping speed, ensured by the fact, pumping volumes and concentrations in the reservoirs in the mixture reactor the Ionen in the correct ratio to be present, whereby in the reservoir with the Metatftsatzlösung the various metal salts are already present if necessary in the stoichiometric ratio. It shown itself that

to the receipt of particularly finely divided powders highly concentrated SA! z) ösung with low volume with one high excess at base corresponds to mixed will must. The excess at base becomes both over the concentration and by the volume ratio salt solution base adjusted.

As mix-strain is for example a tube suitable, becomes effected in which by Füttkörper or mixing installations a turbulent flow. For example a tube filled with glass beads can become used.

Desired case can one in mix-strain Fättungsreaktion running off by the fact to lock that one mix-strains from running out reaction solution by a tube leads, before she flows off into a receptacle. Here becomes the adjustment adsorption/Desorptionsgleichgewichtes surface-active substances ensured. One rolls this tube up preferably spiral, in order to be able to obtain with small space requirement a large tube length. Tube length and tube diameters depend thereby on the desired flow rate. Laboratory equipment to the continuous production of nano-crystalline metallic oxide powders is in the example part described.

To failures of the metal oxides or metal hydroxides from the aqueous solutions of metal salts used one preferably ammonia, organic amines or aqueous solutions of alkali metal hydroxides. The use of Ammonia has the advantage that withdrawn after conclusion of the precipitation excess ammonia can become by application of vacuum and a small dissociation in Ionen, relative compared with alkaline solutions, is present, which affects positive undesired coagulation effects.

The polymere carbonic acid used for coating the nanoparticles is preferably selected out Homo or hetero polymers of acrylic acid, Methacrylic acid and maleic acid as well as from Polyasparaginsäure. One preferably uses such polymere carbonic acids, which exhibit a middle molar mass in the range between 500 and 10000, in particular between 1000 and 5000. Preferably one adds so much polymere carbonic acid to the solution of the metal salts before the raising of the pH value that the weight ratio of polymere carbonic acid and the metal ions of the metal salts lies within the range of 0,05 to 3. The metal salts are preferably ausgewählt from salts of manganese, iron, nickel and cobalt and their mixtures.

The invention process serves in particular to manufacture magnetic metal oxides.

General one concerns the invention in an other aspect redispergierbare metal oxides or metal hydroxides, which are managing after that described methods erhältlich. The polymere carbonic acids, which coat metallic oxide or the metal hydroxide particles, inertial essential to the Redispergierbarkeit. By corresponding choice of the pH value of the dispersion it lässt itself reaches that the polymere carbonic acids on the solid particles are at least partly present in anionic form. Thereby the particle surface negatively charged and the single Partiel will push itself electrostatic off. The redispergierbaren metal oxides can as powders with a residual water content of less than 5 Gew. - are present % or as aqueous paste. This has the advantage that the redispergierbaren metal oxides or metal hydroxides in the form of powders or from solid-rich pastes in the commerce brought and only from the user again into an aqueous suspension transferred to become to be able. Thereby an unnecessary transportation of water becomes avoided. Due to the special objective of the instant invention, redispergierbare magnetic powders or pastes to Production from ferrous fluids to the order to place, concerns the invention in particular redispergierbare metal oxides, is ausgewählt from gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

In an other aspect the invention concerns ferrous fluids, which contain those managing of described magnetic metal oxides. Due to the adjustable surface charge the metallic oxide particle exhibits these ferrous fluids a very good dispersion stability.

An other aspect of the instant invention consists of the fact that the volume-weighted middle crystallite size is more adjustable by the proportion between polymere carbonic acid and metal ions in the metal salts: The more polymere carbonic acid one begins, the smaller becomes the volume-weighted middle crystallite size. The invention accordingly covers also a method to the control of the volume-weighted middle would crystallite-pour from metal oxides or metal hydroxides with a volume-weighted middle crystallite size between 1 and 30 Nm, how one precipitates from aqueous solutions of metal salts by raising of the pH value with a base in presence of polymere carbonic acids metal hydroxide or metal oxide after a method after or the several claims a 1 to 10, how one per mol of metal ions in the metal salts 1 to 200 g polymere carbonic acid uses and the amount of

the polymere carbonic acid the higher wäh! t, the per small volume-weighted middle crystallite size of the metal oxides or metal hydroxides to be is.

This aspect of the invention is to important, because the stability of dispersions is all the higher, the per small Partiel and per narrow their particle greeting distribution is. On the other hand the saturation magnetization depends from ferrous fluids to the one of their content at magnetic particles, in addition, of the primary-crystallite-large the magnetic Partiel: The ever small Partiel, the higher is the attainable saturation magnetization. Therefore it brings technical advantages to be able to adjust the middle crystallite size. In order to manufacture for ferrous fluids suitable magnetic particles, one sets with this

Methods for steering the crystallite size preferably metal salts, ausgewählt are from salts of manganese, iron, nickel, cobalt and mixtures of it. For this method for steering the crystallite size one selects the polymere carbonic acid preferably out Homo or hetero polymers of acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid as well as from Polyasparaginsäure. The middle molar mass of the polymere carbonic acids lies preferably in the range between 500 and 10000 and in particular between 1000 and 5000. One selects the used base preferably from ammonia, organic amines and from alkali metal hydroxides.

Finally the invention concerns ferrous fluids, which contain magnetic metal oxides, whose volume-weighted middle crystallite size became managing adjusted after that described methods.

Ausführungsbeispiele example 1: 5 g polyacrylic acid, 0.06 mol of iron ions the appended described approach made the bottom use of CO<sub>2</sub> free, dual entionisiertem water. Additional provisions of the air exclusion did not become made. 46.50g 1,0 molalen FeCl<sub>3</sub> solution become with 13.98g 2,0 molalen FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O solution of the pH value 2 mixed. In 400g 5% tigen aqueous NH<sub>3</sub>-Lösung become 5g polyacrylic acid dissolved. With room temperature and bottom strong agitation the solution of the iron salts is added to the ammoniakalischen mixture bottom formation of a black sol.

In order to reduce a shield of the surface charges the oxide particle by solved Ionen, excess ammonias at the rotary evaporator withdrawn becomes. After Entfernung of the NH<sub>3</sub> the sol remains several-day-long stable. To the receipt high concentrated ferrous fluid can the mixture to Rotary evaporators arbitrary far concentrated become. In the experiments the made concentration preferably up to 10 Gew% ferric oxide content. Also higher concentrations are more attainable. Here the consistency of the sol turns into from highly liquidly over viscous after paste-like. By home record becomes the foreign salt NH<sub>4</sub>Cl into the system introduced. Agent dialysis can become the solved NH<sub>4</sub>Cl remote. The conversion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> made easily effort acidic-catalyzed in the sol. The obtained crystallite size amounts to 7nm.

Comparison example without polyacrylic acid

#### Example 3

The approach made analogous to example 1. Instead of 5.0 g polyacrylic acid however only 3,0 g used became. The crystallite size becomes thus reduced to 8 Nm.

Example 4 here 7 became. Og polyacrylic acid used. The synthesis corresponds to example 1, whereby a sample with 6 Nm large crystallites becomes achieved.

Example 5 the synthesis made analogous example 1 bottom reduction of the Polyacryl acidic-narrow on 1. 0g and receipt of 10nm large crystallites.

Example 6 synthesis of a ferrous fluid on the basis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (5 g polyacrylic acid, 0.06 mol of metal ions): 6.48g anhydrous FeCl<sub>3</sub> and 4.75g CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O become dual entionisierten waters dissolved in 50g. A second solution existing NaOHaq and 5g polyacrylic acid molaler from 416g 1,0 serves as collecting main. With a temperature of 90 C the solutions bottom formation of a black, unstable sol become mixed.

With 4000 revolutions/minute the precipitation complete one is abzentrifugiert. Subsequent made repeated water washing. The formed, not yet dried precipitation is redispersiert in a mixture from 100g water, 2g Polaacrylsäure and 1 g 25% tiger ammonia solution received and. The dispersion becomes again freed by means of centrifugation of rougher agglomerates. Restrict at the rotary

evaporator on 10 Gew% supplies the final ferrous fluid on Kobalfferritbasis. Dry up leads to redispergierbarem powder with a crystallite size of 9nm.

Example 7: Continuous production processes.

Fig. 1 shows the schematic used apparatus.

The corresponding aqueous solutions, z. B. the FeIII/FeII/H<sup>+</sup> mixture on the one hand and the NH<sub>3</sub>aq/Polyacrylsäurelösung on the other hand is in round bottom flask (C). Blasenähler (D) make the necessary pressure equalization possible during the pumping enterprise. Peristaltic pumps with regulatable rotational speed (A) provide for mixing the solutions in the heart of the plant, which flow reactor E, in which chemical inert glass spheres for a turbulent flow provide. In the flow tube F ensured that possibly after the precipitation still persist-end coagulation procedures to the conclusion come, becomes schliesslich an equilibrium adjusts itself between protected and coagulated particles. Im container G becomes the product up to its treatment collected. NH<sub>3</sub>-haltige exhaust air becomes over the derivative H remote. Stopcocks (B) permit a rapid separation of Edukt and product area after shutdown of the pumps, so that with disturbances in the system no Eduktverluste is to be feared. The technical data of the plant are in appended table listed. The apparatus became successful used in the production of ferrous fluid powders in the 100g yardstick. The achieved crystallite sizes correspond reproducible those of the syntheses accomplished in the laboratory scale.

Table 1: for the synthesis relevant data of the synthesis equipment  
EMI14.1

Innendurchmesser des	Durchflussreaktors	2.0 cm
Prolonged	Flow reactor	24.0 cm
Diameter	Glass spheres	2.0 mm
free	Volume	Flow reactor
120	ml	
Total length	helical	62.0 cm
Flow tube		
Innendurchmesser	Flow tube	0.4 cm
Interior diameter	Pump-und	0.4 cm
Connection tubes		

Reference symbol list for Fig. 1 apparatus to the continuous production of nanoskaliger metal oxides and - hydroxides  
 A: Peristaltic pumps with regulatable rotational speed  
 B: Conclusion-suspect  
 C: Flask with solutions of the reactants  
 D: Blasenähler  
 E: Flow reactor  
 F: Stömungstorhr  
 G: Product container  
 H: Exhaust air duct


[Claims of WO0071465](#)
[Print](#)
[Copy](#)
[Contact Us](#)
[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

### Claims

1. Method to the production of redispergierbarer metal oxides or Metalhydroxide with a volume-weighted middle crystallite size between 1 and 20 Nm, whereby one from aqueous solutions of metal salts by raising of the pH Value with a base in presence of polymere carbonic acids metal hydroxide or metal oxide precipitates and at least a part of the aqueous phase from the obtained metal oxide or metal hydroxide separates.
2. Process according to claim 1, characterised in that one a part of the aqueous phase of the obtained metal oxide or metal hydroxide thereby separates that one evaporates soluble salts from the aqueous phase by dialysis remote and the aqueous phase so far that the water content of the residual mixture from metal oxide or metal hydroxide and water in Range between 0 and 90 thread. is appropriate for %.
3. Process according to claim 1, characterised in that one a part of the aqueous phase of the obtained metal oxide or metal hydroxide by the fact separates that one acidifies the aqueous phase so far that the metal oxide or metal hydroxide ausflockt, and from the aqueous phase separates the solid.
4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that one from aqueous solutions of metal salts by raising of the pH value with a base in presence of polymere carbonic acids metal hydroxide or Metal oxide continuous precipitates, by one A) a first container with the aqueous solution of the metal salts and second Container with an aqueous alkaline solution of a base and a polymere carbonic acid makes, from b) from both containers continuous solution available infers and the two Solutions in one mix-strain mixed and erwünschtenfalls C) in one rear mix-strain located tube the drop reaction locks. w 5. Process according to claim 4, characterised in that mix-strains with filling bodies gefüllte or provided with mixing installations Reaction chamber covers.
6. Method after or the several claims a 1 to 5, characterised in that the base is ausgewählt from ammonia, organic Amines and from alkali metal hydroxides.
7. Method after or the several claims a 1 to 6, characterised in that the polymers carbonic acid selected is out Homo or hetero polymers of acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid and out Polyasparaginsäure and a middle molar mass in the range between 500 and 10000 exhibits.
8. Methods after or the several claims a 1 to 7, characterised in that weight-have-sneeze from polymere carbonic acid and the metal ions of the metal salts within the range of 0,05 to 3 lies.

9. Methods after or the several claims a 1 to 8, characterised in that the metal salts selected are from salts of manganese, Iron, nickel and cobalt and their mixtures.
10. Process according to claim 9, characterised in that of magnetic metal oxides prepared becomes.
11. Redispergierbare of metal oxides or metal hydroxides, which are after or the several claims a 1 to 10 available.
12. Redispergierbare of metal oxides or metal hydroxides according to claim 11, characterised in that it as powders with a residual water content of less than 5 Gew. - are present % or as aqueous paste.
13. Redispergierbare of metal oxides after one of the claims 11 or 12, characterised in that them are ausgewählt from  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .
14. Ferrous fluids, contained magnetic metal oxides after or the several claims a 11 to 13.
15. Method to the control of the volume-weighted middle would crystallite-pour from metal oxides or metal hydroxides with a volume-weighted middle \_ Kristallitgrösse between 1 and 30 nm, whereby one from aqueous solution of metal salt by raise the pH value with a base in presence polymere carbonic acid metal hydroxide or metal oxide after a method after a or several the claim 1 to 10 precipitate, whereby one per mol metal ion in the metal salt 1 to 200 g polymere carbonic acid use and the amount the polymere carbonic acid the high select, ever small the weighted middle crystallite size the metal oxide or metal hydroxide be should.
16. Process according to claim 15, characterised in that the metal salts irons, nickel, cobalt are ausgewählt and from salts of manganese, Mixtures of it.
17. Process according to claim 15 or 16, characterised in that the polymere carbonic acid selected is out Homo or hetero polymers of acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid and from Polyasparaginsäure and a middle molar mass in the range between 500 and 10000 exhibits.
18. Method after or the several claims 15 to 17, characterised in that the base selected is organic from ammonia, Amines and from alkali metal hydroxides.
19. Ferrous fluids, contained magnetic metal oxides, their volume-weighted middle crystallite size after after a method or several that Claims 15 to 18 one eingestett.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/71465 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01B 13/36**

[DE/DE]; Weststrasse 17, D-40591 Düsseldorf (DE).  
**HEMPELMANN, Rolf** [DE/DE]; St. Herblainer Strasse  
11, D-66386 St. Ingbert (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04326

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Mai 2000 (13.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 23 625.9 22. Mai 1999 (22.05.1999) DE

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düssel-  
dorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ROTH, Marcel**

(54) **Title:** REDISPERSABLE METAL OXIDES AND HYDROXIDES WITH PARTICLE SIZES IN THE NANOMETRIC SIZE RANGE

(54) **Bezeichnung:** REDISPERGIERBARE METALLOXIDE UND -HYDROXIDE MIT TEILCHENGRÖSSEN IM NANOMETERBEREICH

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing redispersable metal oxides and metal hydroxides with a volume-weighted mean crystallite size ranging from 1 to 20 nm, whereby metal hydroxides or metal oxides are precipitated from aqueous solutions of metal salts by raising the pH value with a base in the presence of a polymeric carboxylic acids and at least a fraction of the aqueous phase is separated from the metal oxides or metal hydroxides obtained. Magnetic metal oxides are especially produced which can be used for ferrofluids. The size of the crystallite can be controlled by changing the amount of polymeric carboxylic acid. The invention also describes a continuous production process.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung redispergierbarer Metalloxide oder Metallhydroxide mit einer volumengewichteten mittleren Kristallitgröße zwischen 1 und 20 nm, wobei man aus wässrigen Lösungen von Metallsalzen durch Anheben des pH-Wertes mit einer Base in Gegenwart polymerer Carbonsäuren Metallhydroxid oder Metalloxid ausfällt und zumindest einen Teil der wässrigen Phase von dem erhaltenen Metalloxid oder Metallhydroxid abtrennt. Insbesondere stellt man magnetische Metalloxide her, die für Ferrofluide verwendet werden können. Durch Variation der Menge der polymeren Carbonsäure kann die Kristallitgröße gesteuert werden. Ein kontinuierliches Herstellungsverfahren wird beschrieben.



**WO 00/71465 A1**

## "Redispergierbare Metalloxide und -hydroxide mit Teilchengrößen im Nanometerbereich"

---

Die Erfindung betrifft redispergierbare Metalloxide oder Metallhydroxide mit einer volumengewichteten mittleren Kristallitgröße zwischen etwa 1 und etwa 20 nm sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Derartige Partikel können unterschiedliche technische Verwendung finden: als Dielektrika für miniaturisierte Vielschichtkondensatoren, als Katalysatoren, als Zusätze in Farben und in Kosmetika, als Zusätze zu Kunststoffen, um diese gegen thermische oder photochemische Zersetzung zu stabilisieren und/oder ihre dielektrischen und/oder magnetischen Eigenschaften zu verändern, und als Poliermittel. Sofern die Metallkomponente ausgewählt ist aus Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, können die Metalloxide magnetische Eigenschaften haben. Sie sind dann insbesondere dafür geeignet, für sogenannte magnetische Flüssigkeiten verwendet zu werden. Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen für solche magnetische Flüssigkeiten - auch Ferrofluide genannt - sind beispielsweise in folgendem Übersichtsartikel enthalten: K. Stierstadt „Magnetische Flüssigkeiten – flüssige Magnete“, Phys. Bl. 46 (1990), Nr. 10, Seiten 377 – 382. Sie sind weiter Gegenstand der US-A-5 667 716.

Metalloxide mit Teilchendurchmessern im Nanometerbereich können beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man Alkoxide der Metalle in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel löst, unter Verwendung geeigneter Tenside eine Emulsion dieser Lösung in Wasser herstellt, bei der die emulgierten Tröpfchen des Lösungsmittels Durchmesser im Nanometerbereich haben, und die Metallalkoxide zu den Oxiden hydrolysiert. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen insbesondere darin, daß die Metallalkoxide teure Ausgangsstoffe darstellen, daß zusätzlich Emulgatoren verwendet werden müssen und daß die Herstellung der Emulsion mit Tröpfchengrößen im Nanometerbereich einen aufwendiger Verfahrensschritt darstellt.

Weiterhin ist es gemäß dem Chemical Abstracts Referat 110:65662 möglich, feinteiliges Zirkonoxidpulver dadurch herzustellen, daß man in einer Lösung von Zirkonylnitrat auf elektrochemischem Wege eine Base erzeugt, durch die das Zirkonylnitrat unter Abscheidung von hydratisiertem Zirkonoxid hydrolysiert wird. Durch Calcinierung kann aus dem hydratisierten Zirkonoxid kristallines Zirkonoxid erhalten werden. Gemäß dem Chemical Abstracts Referat 114:31811 lassen sich Mischoxide von Eisen, Nickel und Zink dadurch herstellen, daß man aus Metallsalzlösungen ein Hydroxidgemisch dieser Metalle elektrochemisch ausfällt und die isolierten Hydroxide zu den Mischoxiden calciniert.

Die deutsche Patentanmeldung 198 40 842 betrifft ein Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide von Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des Periodensystems, die mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm haben, bei dem man in einem organischen Elektrolyten gelöste Ionen dieser Metalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels unter Verwendung einer Kathode und einer Anode an der Kathode elektrochemisch reduziert. In diesem Verfahren ist der mittlere Teilchendurchmesser durch Variation der Temperatur des Elektrolyten, der elektrischen Spannung bzw. Stromstärke sowie durch die Art des fakultativ zu verwendenden Leitsalzes einstellbar. Vorzugsweise führt man das Verfahren derart durch, daß die erhaltenen Metalloxide mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 bis etwa 100 nm haben.

Die WO 96/34829 befaßt sich mit dem Problem, daß Teilchen mit einer Größe im Nanometerbereich stark zum Agglomerieren neigen. Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung schwach agglomerierter, verdichteter und/oder kristallisierter nanoskaliger Teilchen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß entweder (a) eine amorphe oder teilkristalline nanoskalige Teilchen enthaltende Suspension in üblicher Weise aus Precursoren für die nanoskaligen Teilchen hergestellt wird, wobei die Herstellung in einem Lösungsmittel, das für die Teilchen kein oder nur ein geringes Lösungsvermögen besitzt und in Gegenwart mindestens einer oberflächenblockierenden Substanz durchgeführt wird, oder (b) ein bereits gebildetes Pulver aus amorphen oder teilkristallinen nanoskaligen

Teilchen in Gegenwart der unter (a) angegebenen mindestens einen oberflächenblockierenden Substanz in dem unter (a) angegebenen Lösungsmittel suspendiert wird, oder (c) ein amorphe oder teilkristalline nanoskalige Teilchen enthaltendes Sol in Gegenwart der unter (a) angegebenen mindestens einer oberflächenblockierenden Substanz in dem unter (a) angegebenen Lösungsmittel suspendiert wird; und die so hergestellte Suspension Bedingungen unterzogen wird, die zu einer Verdichtung und/oder Kristallisation der nanoskaligen Teilchen führen. Dabei ist die oberflächenblockierende Substanz vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen Tensiden, Cellulosederivaten, längerkettigen Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen, Aminosäuren,  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen und Polyvinylalkoholen. Polyelektrolyte wie beispielsweise Polycarbonsäuren sind hierbei nicht genannt.

Der Artikel V. S. Zaitsev, D. S. Filimonov, J. A. Presnyakov, R. J. Gambino, B. Chu: „Physical and Chemical Properties of Magnetite and Magnetite-Polymer Nanoparticles and Their Colloidal Dispersions“, J. Colloid Interface Sci, 212, 49 – 57 (1999) befaßt sich mit Herstellung und Eigenschaften von polymerbeschichteten Nanopartikeln aus Magnetit, die insbesondere als Kontrastmittel bei magnetischen Resonanzuntersuchungen eingesetzt werden können. Bei der Herstellung der Partikel, die auch nach einem kontinuierlichen Verfahren erfolgen kann, werden quaternäre Ammoniumsalze als Stabilisatoren eingesetzt. Bei geeigneter Wahl des Stabilisators werden wäßrige kolloide Suspensionen erhalten, die über Monate stabil sind. Separiert man die magnetischen Partikel und trocknet sie, können die erhaltenen Pulver unter Ultraschalleinwirkung wieder suspendiert werden. Eine Polymerbeschichtung erfolgt dadurch, daß man Acrylsäure und Hydroxyethylmethacrylat in Gegenwart der bereits vorgebildeten Nanopartikel polymerisiert. Dies heißt, daß die Synthese der Nanopartikel selbst nicht in Gegenwart der Polycarbonsäuren erfolgt.

Das deutsche Gebrauchsmuster DE-U-93 21 479 offenbart eine magnetische Flüssigkeit auf wäßriger Basis, wobei magnetische Eisenoxidteilchen, die vorzugsweise eine Größe von 5 bis 20 nm aufweisen, durch eine erste monomolekulare Adsorptionsschicht aus gesättigten oder ungesättigten

Fettsäuren und eine zweite Adsorptionsschicht aus oberflächenaktiven alkoxylierten Fettalkoholen stabilisiert sind.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein neues und flexibles Verfahren zur Herstellung leicht redispergierbarer Metalloxide oder Metallhydroxide zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollen solche Metalloxide mit einer Kristallitgröße im Nanometerbereich hergestellt werden, die für magnetische Flüssigkeiten verwendet werden können.

Ein Gegenstand der Erfindung besteht demnach in einem Verfahren zur Herstellung redispergierbarer Metalloxide oder Metallhydroxide mit einer volumengewichteten mittleren Kristallitgröße zwischen 1 und 20 nm, wobei man aus wässrigen Lösungen von Metallsalzen durch Anheben des pH-Wertes mit einer Base in Gegenwart polymerer Carbonsäuren Metallhydroxid oder Metalloxid ausfällt und zumindest einen Teil der wässrigen Phase von dem erhaltenen Metalloxid oder Metallhydroxid abtrennt.

Die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße ist mit Röntgenbeugungsverfahren, insbesondere über eine Scherrer-Analyse bestimmbar. Das Verfahren ist beispielsweise beschrieben in: C. E. Krill, R. Birringer: „Measuring average grain sizes in nanocrystalline materials“, Phil. Mag. A 77, S. 621 (1998). Demnach kann die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße  $D$  bestimmt werden durch den Zusammenhang

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta.$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $\beta$  ist die volle Breite auf halber Höhe des Reflexes an der Beugungsposition  $2\theta$ .  $K$  ist eine Konstante der Größenordnung 1, deren genauer Wert von der Kristallform abhängt. Man kann diese Unbestimmtheit von  $K$  vermeiden, indem man die Linienverbreiterung als integrale Weite  $\beta_i$  bestimmt, wobei  $\beta_i$  definiert ist als die Fläche unter dem Röntgenbeugungsreflex, geteilt durch dessen maximaler Intensität  $I_0$ :

$$\beta_i = 1/I_0 \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta) d(2\theta)$$

Dabei sind die Größen  $2\theta_1$  und  $2\theta_2$  die minimale und maximale Winkelposition des Bragg-Reflexes auf der  $2\theta$ -Achse.  $I(2\theta)$  ist die gemessene Intensität des Reflexes als Funktion von  $2\theta$ . Unter Verwendung von diesem Zusammenhang ergibt sich als Gleichung zur Bestimmung der volumengewichteten mittleren Kristallitgröße  $D$ :

$$D = \lambda / \beta_i \cos \theta$$

Die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße von magnetischen Metalloxiden beeinflusst die Sättigungsmagnetisierung von Ferrofluiden. Die Sättigungsmagnetisierung ist daher nicht nur über den Gehalt der Ferrofluide an magnetischen Oxiden, sondern auch über deren mittlere Kristallitgröße steuerbar.

Das Verfahren ist selbstverständlich nur zur Herstellung solcher Metalloxide oder Metallhydroxide geeignet, die durch Ausfällen aus Lösung im alkalischen pH-Bereich erhalten werden können. Dies ist praktisch für alle Übergangsmetalle der Fall. Aufgrund der engeren Zielrichtung, magnetische Metalloxide herzustellen, werden als Metallkomponente vorzugsweise Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel oder Mischungen hiervon verwendet.

Unter Abtrennen von zumindest einem Teil der wäßrigen Phase von dem Metalloxid oder Metallhydroxid wird verstanden, daß man die ursprünglich erhaltene Suspension soweit aufkonzentriert, daß eine feuchte Paste zurückbleibt, oder daß man die Metalloxide oder Metallhydroxide in Form eines trockenen Pulvers isoliert. Beispielsweise kann man das erhaltene Metalloxid oder Metallhydroxid von der wäßrigen Phase dadurch abtrennen, daß man lösliche Salze aus der wäßrigen Phase durch Dialyse entfernt und die wäßrige Phase soweit abdampft, daß der Wassergehalt der zurückbleibenden Mischung aus Metalloxid oder Metallhydroxid und Wasser mit Bereich zwischen 0 und 90 Gew.-% liegt. Dabei bedeutet ein Wassergehalt von 0 Gew.-% oder wenig darüber, daß

das Metalloxid oder Metallhydroxid als praktisch trockenes Pulver vorliegt. Ein Wassergehalt von 90 Gew.-% bedeutet eine konzentrierte Suspension des Metalloxids oder Metallhydroxids mit einem Festkörpergehalt von 10 Gew.-%. Bei Wassergehalten zwischen diesen Extremwerten kann das Gemisch aus Wasser und Metalloxid oder Metallhydroxid als feuchte Paste vorliegen. Trockenes Pulver und feuchte Paste sind in Wasser wieder leicht dispergierbar, insbesondere wenn man durch Basenzusatz die an der Oberfläche der Festkörperpartikel anhaftenden polymeren Carbonsäuren in die anionische Form überführt. Leicht dispergierbar bedeutet hierbei, daß das Pulver durch mäßiges Rühren (Magnetrührer) in Suspension geht unter Ausbildung eines transparenten Sols. Hohe Scherkräfte oder Ultraschall sind nicht vonnöten.

Alternativ kann man nach der Herstellung das erhaltene Metalloxid oder Metallhydroxid von der wäßrigen Phase dadurch abtrennen, daß man die wäßrige Phase so weit ansäuert, daß das Metalloxid oder Metallhydroxid ausflockt, und den Feststoff von der wäßrigen Phase abtrennt. Das Abtrennen kann nach gängigen Verfahren wie beispielsweise Dekantieren, Zentrifugieren oder Filtrieren erfolgen. Auch hierbei werden Pasten oder nach deren Trocknung trockene Pulver erhalten, die wie vorstehend beschrieben in Wasser dispergierbar sind.

Das Herstellverfahren läßt sich auch kontinuierlich betreiben, was eine erhöhte Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bedeutet. Dabei geht man so vor, daß man aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen durch Anheben des pH-Wertes mit einer Base in Gegenwart polymerer Carbonsäuren Metallhydroxid oder Metalloxid kontinuierlich ausfällt, indem man

- a) ein erstes Behältnis mit der wäßrigen Lösung der Metallsalze und ein zweites Behältnis mit einer wäßrigen alkalischen Lösung einer Base und einer polymeren Carbonsäure bereitstellt,
- b) aus beiden Behältnissen kontinuierlich Lösung entnimmt und die beiden Lösungen in einer Mischstrecke vermischt und erwünschtenfalls
- c) in einem hinter der Mischstrecke liegenden Rohr die Fällreaktion abschließt.

Zur kontinuierlichen Entnahme der Lösungen aus den Behältnissen im Teilschritt b) sind beispielsweise kontinuierlich arbeitende Pumpen wie beispielsweise Schlauchpumpen geeignet. Dabei kann das Mischungsverhältnis der beiden Lösungen durch die Pumpvolumina oder die Pumpengeschwindigkeit eingestellt werden. Die Stöchiometrie bezüglich des gewünschten Fällungsproduktes wird hierbei dadurch gewährleistet, daß mittels Pumpgeschwindigkeit, Pumpvolumina und Konzentrationen in den Vorratsgefäßen im Mischungsreaktor die Ionen im korrekten Verhältnis vorliegen, wobei im Vorratsgefäß mit der Metallsalzlösung gegebenenfalls die verschiedenen Metallsalze bereits im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen. Es zeigte sich, daß zum Erhalt besonders feinteiliger Pulver hochkonzentrierte Salzlösung mit geringem Volumen mit einem entsprechen hohen Überschuß an Base gemischt werden muß. Der Überschuß an Base wird sowohl über die Konzentration als auch durch das Volumenverhältnis Salzlösung/Base eingestellt.

Als Mischstrecke ist beispielsweise ein Rohr geeignet, in dem durch Füllkörper oder mischende Einbauten eine turbulente Strömung bewirkt wird. Beispielsweise kann ein mit Glasperlen gefülltes Rohr verwendet werden.

Erwünschtenfalls kann man die in der Mischstrecke ablaufende Fällungsreaktion dadurch abschließen, daß man die aus der Mischstrecke auslaufende Reaktionslösung durch ein Rohr leitet, bevor sie in einen Aufnahmebehälter abfließt. Hier wird die Einstellung des Adsorptions/Desorptionsgleichgewichtes oberflächenaktiver Substanzen sichergestellt. Dieses Rohr wickelt man vorzugsweise spiralförmig auf, um bei geringem Platzbedarf eine große Rohrlänge erzielen zu können. Rohrlänge und Rohrdurchmesser hängen dabei von der gewünschten Durchflußgeschwindigkeit ab. Eine Laborapparatur zur kontinuierlichen Herstellung nanokristalliner Metalloxidpulver ist im Beispielteil beschrieben.

Zum Ausfällen der Metalloxide oder Metallhydroxide aus den wäßrigen Lösungen von Metallsalzen verwendet man vorzugsweise Ammoniak, organische Amine oder wäßrige Lösungen von Alkalimetallhydroxiden. Die Verwendung von



Ammoniak hat den Vorteil, daß nach Abschluß der Fällung überschüssiges Ammoniak durch Anlegen von Vakuum abgezogen werden kann und eine im Vergleich zu Alkalilaugen relativ geringe Dissoziation in Ionen vorliegt, was sich positiv auf unerwünschte Koagulationseffekte auswirkt.

Die zum Umhüllen der Nanopartikel eingesetzte polymere Carbonsäure ist vorzugsweise ausgewählt aus Homo- oder Heteropolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie aus Polyasparaginsäure. Dabei setzt man vorzugsweise solche polymeren Carbonsäuren ein, die eine mittlere Molmasse im Bereich zwischen 500 und 10000, insbesondere zwischen 1000 und 5000 aufweisen. Vorzugsweise setzt man der Lösung der Metallsalze vor dem Anheben des pH-Wertes so viel polymere Carbonsäure zu, daß das Gewichtsverhältnis von polymerer Carbonsäure und den Metallionen der Metallsalze im Bereich von 0,05 bis 3 liegt. Dabei sind die Metallsalze vorzugsweise ausgewählt aus Salzen von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt und deren Mischungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere dazu, magnetische Metalloxide herzustellen.

Allgemein betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt redispergierbare Metalloxide oder Metallhydroxide, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich sind. Die polymeren Carbonsäuren, die die Metalloxid- oder Metallhydroxidpartikel umhüllen, tragen wesentlich zur Redispergierbarkeit bei. Durch entsprechende Wahl des pH-Wertes der Dispersion läßt sich erreichen, daß die polymeren Carbonsäuren auf den Festkörperpartikeln zumindest teilweise in anionischer Form vorliegen. Hierdurch wird die Partikeloberfläche negativ geladen und die einzelnen Partikel stoßen sich elektrostatisch ab. Dabei können die redispergierbaren Metalloxide als Pulver mit einem Restwassergehalt von weniger als 5 Gew.-% oder als wäßrige Paste vorliegen. Dies hat den Vorteil, daß die redispergierbaren Metalloxide oder Metallhydroxide in Form von Pulvern oder von feststoffreichen Pasten in den Handel gebracht und erst vom Anwender wieder in eine wäßrige Suspension überführt werden können. Hierdurch wird ein unnötiger Transport von Wasser vermieden. Aufgrund der besonderen Zielsetzung der

vorliegenden Erfindung, redispergierbare magnetische Pulver oder Pasten zur Herstellung von Ferrofluiden zur Verfügung zu stellen, betrifft die Erfindung insbesondere redispergierbare Metalloxide, die ausgewählt sind aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Ferrofluide, die die vorstehend beschriebenen magnetischen Metalloxide enthalten. Aufgrund der einstellbaren Oberflächenladung der Metalloxydpartikel weisen diese Ferrofluide eine sehr gute Dispersionsstabilität auf.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße durch das Mengenverhältnis zwischen polymerer Carbonsäure und Metallionen in den Metallsalzen einstellbar ist: Je mehr polymere Carbonsäure man einsetzt, desto kleiner wird die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße. Demgemäß umfaßt die Erfindung auch ein Verfahren zur Steuerung der volumengewichteten mittleren Kristallitgröße von Metalloxiden oder Metallhydroxiden mit einer volumengewichteten mittleren Kristallitgröße zwischen 1 und 30 nm, wobei man aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen durch Anheben des pH-Wertes mit einer Base in Gegenwart polymerer Carbonsäuren Metallhydroxid oder Metalloxyd nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 ausfällt, wobei man pro mol Metallionen in den Metallsalzen 1 bis 200 g polymere Carbonsäure einsetzt und die Menge der polymeren Carbonsäure umso höher wählt, je kleiner die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße der Metalloxide oder Metallhydroxide sein soll.

Dieser Aspekt der Erfindung ist zum einen deshalb wichtig, weil die Stabilität von Dispersionen um so höher ist, je kleiner die Partikel und je enger ihre Teilchengrößenverteilung ist. Zum anderen hängt die Sättigungsmagnetisierung von Ferrofluiden zum einen von deren Gehalt an magnetischen Partikeln, aber auch von der Primärkristallitgröße der magnetischen Partikel ab: Je kleiner die Partikel, desto höher ist die erreichbare Sättigungsmagnetisierung. Demnach bringt es technische Vorteile, die mittlere Kristallitgröße einstellen zu können. Um

für Ferrofluide geeignete magnetische Partikel herzustellen, setzt man bei diesem Verfahren zum Steuern der Kristallitgröße vorzugsweise Metallsalze ein, die ausgewählt sind aus Salzen von Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt und Mischungen hiervon. Für dieses Verfahren zum Steuern der Kristallitgröße wählt man die polymere Carbonsäure vorzugsweise aus aus Homo- oder Heteropolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie aus Polyasparaginsäure. Die mittlere Molmasse der polymeren Carbonsäuren liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 500 und 10000 und insbesondere zwischen 1000 und 5000. Die eingesetzte Base wählt man vorzugsweise aus aus Ammoniak, organischen Aminen und aus Alkalimetallhydroxiden.

Schließlich betrifft die Erfindung Ferrofluide, die magnetische Metalloxide enthalten, deren volumengewichtete mittlere Kristallitgröße nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren eingestellt wurde.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1: 5 g Polyacrylsäure, 0,06 mol Eisenionen

Der nachstehend beschriebene Ansatz erfolgt unter der Verwendung von  $\text{CO}_2$  freiem, zweifach entionisiertem Wasser. Zusätzliche Vorkehrungen des Luftausschlusses wurden nicht gemacht. 46.50g einer 1.0 molalen  $\text{FeCl}_3$  Lösung werden mit 13.98g einer 2.0 molalen  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Lösung des pH-Wertes 2 gemischt. In 400g einer 5%tigen wäßrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung werden 5g Polyacrylsäure gelöst. Bei Raumtemperatur und unter starkem Rühren wird die Lösung der Eisensalze der ammoniakalischen Mischung unter Bildung eines schwarzen Sols beigegeben.

Um eine Abschirmung der Oberflächenladungen der Oxidpartikel durch gelöste Ionen zu verringern, wird überschüssiger Ammoniak am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Entfernung des  $\text{NH}_3$  bleibt das Sol tagelang stabil. Zum Erhalt eines höher konzentrierten Ferrofluids kann die Mischung am

Rotationsverdampfer beliebig weit eingeeengt werden. In den Versuchen erfolgte die Aufkonzentrierung vorzugsweise bis zu 10 Gew% Eisenoxidgehalt. Auch höhere Konzentrationen sind erreichbar. Hierbei geht die Konsistenz des Sols von dünnflüssig über viskos nach pastenartig über. Durch die Ausgangssalze wird das Fremdsalz  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in das System eingebracht. Mittels Dialyse kann das gelöste  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entfernt werden. Die Umwandlung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erfolgt ohne weiteres Zutun säurekatalysiert im Sol. Die erhaltene Kristallitgröße beträgt 7nm.

#### Vergleichsbeispiel ohne Polyacrylsäure

Um den Einfluß der Polyacrylsäure auf die Kristallitgröße des Eisenoxids beurteilen zu können, wurde ein dem Beispiel 1 analoger Ansatz allerdings ohne Verwendung von Polyacrylsäure durchgeführt. Die erhaltene Kristallitgröße beträgt 11nm.

#### Beispiel 2

Ein gesteuertes und reversibles Koagulieren des dispergierten Materials bietet eine effektive Möglichkeit, Fremdsalze schnell zu entfernen und ein vollständig redispergierbares Ferrofluidpulver zu gewinnen. Auf 100g des noch nicht aufgearbeiteten Sols werden zu diesem Zweck 14.2g 37%ige Salzsäure gegeben. Die erfolgende Neutralisierung der basischen Gruppen der Polyacrylsäure an den Partikeloberflächen führt zu einem Ausflocken.

Die Zugabe von Säure bis zum Koagulationspunkt bewirkt partielle Auflösung des Eisenoxids zu  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ , womit zwangsläufig ein Ausbeuteverlust verbunden ist. Nach Flockung wird die Mischung zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Nach mehrmaligem Waschen mit schwach saurer HCl-Lösung wird in einem letzten Durchgang mit Wasser gewaschen und anschließend im schwach ammoniakalischen Medium redispergiert. Kurzes Rühren bei RT führen bereits zur Redispergierung des gesamten Materials und zur Ausbildung einer über Stunden zentrifugenstabilen Dispersion (4000U/Min). Die erhaltene Kristallitgröße beträgt bei dieser Vorgehensweise 6nm.

### Beispiel 3

Der Ansatz erfolgte analog zu Beispiel 1. Statt 5.0 g Polyacrylsäure wurden allerdings nur 3.0 g verwendet. Die Kristallitgröße wird somit auf 8 nm reduziert.

### Beispiel 4

Hierbei wurden 7.0g Polyacrylsäure eingesetzt. Die Synthese entspricht Beispiel 1, wodurch eine Probe mit 6 nm großen Kristalliten erzielt wird.

### Beispiel 5

Die Synthese erfolgte analog Beispiel 1 unter Reduzierung der Polyacrylsäuremenge auf 1.0g und Erhalt von 10nm großen Kristalliten.

### Beispiel 6

Synthese eines Ferrofluids auf der Basis von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (5 g Polyacrylsäure, 0,06 mol Metallionen):

6.48g wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  und 4.75g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in 50g zweifach entionisierten Wasser gelöst. Eine zweite Lösung bestehend aus 416g 1.0 molaler  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  und 5g Polyacrylsäure dient als Vorlage. Bei einer Temperatur von 90°C werden die Lösungen unter Bildung eines schwarzen, instabilen Sols gemischt. Bei 4000 Umdrehungen/Minute wird der Niederschlag komplett abzentrifugiert. Anschließend erfolgt mehrmaliges Waschen mit Wasser. Der gebildete, noch nicht getrocknete Niederschlag wird in einer Mischung aus 100g Wasser, 2g Polyacrylsäure und 1g 25%tiger Ammoniaklösung aufgenommen und redispergiert. Die Dispersion wird nochmals mittels Zentrifugation von gröberen Agglomeraten befreit. Einengen am Rotationsverdampfer auf 10 Gew% liefert das endgültige Ferrofluid auf Kobaltferritbasis. Eintrocknen führt zu redispergierbarem Pulver mit einer Kristallitgröße von 9nm.

Beispiel 7: Kontinuierliches Herstellungsverfahren.

Fig. 1 zeigt schematisch die verwendete Apparatur.

Die entsprechenden wäßrigen Lösungen, z.B. das  $\text{FeIII}/\text{FeII}/\text{H}^+$ -Gemisch einerseits und die  $\text{NH}_{3\text{aq}}$ /Polyacrylsäurelösung andererseits befinden sich in Rundkolben (C). Blasenähler (D) ermöglichen während des Pumpbetriebes den nötigen Druckausgleich. Peristaltische Pumpen mit regulierbarer Drehzahl (A) sorgen für das Durchmischen der Lösungen im Herzstück der Anlage, dem Durchflußreaktor E, in welchem chemisch inerte Glaskugeln für eine turbulente Strömung sorgen. Im Strömungsrohr F schießlich wird sichergestellt, daß möglicherweise nach der Fällung noch andauernde Koagulationsvorgänge zum Abschluß kommen, sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen geschützten und koagulierten Partikeln. Im Behälter G wird das Produkt bis zu seiner Aufbereitung gesammelt.  $\text{NH}_3$ -haltige Abluft wird über die Ableitung H entfernt. Abschlußhähne (B) erlauben nach Abschalten der Pumpen eine schnelle Trennung von Edukt- und Produktraum, so daß bei Störungen im System keine Eduktverluste zu befürchten sind. Die technischen Daten der Anlage sind in nachstehender Tabelle aufgelistet. Die Apparatur wurde erfolgreich eingesetzt in der Produktion von Ferrofluidpulvern im 100g Maßstab. Die erzielten Kristallitgrößen entsprechen reproduzierbar denen der im Labormaßstab durchgeführten Synthesen.

**Tabelle 1:** *die für die Synthese relevanten Daten der Syntheseapparatur*

Innendurchmesser des Durchflußreaktors	2.0cm
Länge des Durchflußreaktors	24.0cm
Durchmesser der Glaskugeln	2 mm
freies Volumen des Durchflußreaktors	120 ml
Gesamtlänge des spiralförmigen Strömungsrohres	62.0cm
Innendurchmesser des Strömungsrohres	0.4cm
Innendurchmesser der Pump- und Verbindungsschläuche	0.4cm

Bezugszeichenliste für Fig. 1

Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung nanoskaliger Metalloxide und  
-hydroxide

A: Peristaltische Pumpen mit regulierbarer Drehzahl

B: Abschlußhähne

C: Kolben mit Lösungen der Reaktanten

D: Blasenzähler

E: Durchflußreaktor

F: Strömungsrohr

G: Produktbehälter

H: Abluftleitung



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung redispergierbarer Metalloxide oder Metallhydroxide mit einer volumengewichteten mittleren Kristallitgröße zwischen 1 und 20 nm, wobei man aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen durch Anheben des pH-Wertes mit einer Base in Gegenwart polymerer Carbonsäuren Metallhydroxid oder Metalloxid ausfällt und zumindest einen Teil der wäßrigen Phase von dem erhaltenen Metalloxid oder Metallhydroxid abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der wäßrigen Phase von dem erhaltenen Metalloxid oder Metallhydroxid dadurch abtrennt, daß man lösliche Salze aus der wäßrigen Phase durch Dialyse entfernt und die wäßrige Phase so weit abdampft, daß der Wassergehalt der zurückbleibenden Mischung aus Metalloxid oder Metallhydroxid und Wasser im Bereich zwischen 0 und 90 Gew.% liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der wäßrigen Phase von dem erhaltenen Metalloxid oder Metallhydroxid dadurch abtrennt, daß man die wäßrige Phase so weit ansäuert, daß das Metalloxid oder Metallhydroxid ausflockt, und den Feststoff von der wäßrigen Phase abtrennt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen durch Anheben des pH-Wertes mit einer Base in Gegenwart polymerer Carbonsäuren Metallhydroxid oder Metalloxid kontinuierlich ausfällt, indem man
  - a) ein erstes Behältnis mit der wäßrigen Lösung der Metallsalze und ein zweites Behältnis mit einer wäßrigen alkalischen Lösung einer Base und einer polymeren Carbonsäure bereitstellt,
  - b) aus beiden Behältnissen kontinuierlich Lösung entnimmt und die beiden Lösungen in einer Mischstrecke vermischt und erwünschtenfalls
  - c) in einem hinter der Mischstrecke liegenden Rohr die Fällreaktion abschließt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischstrecke eine mit Füllkörpern gefüllte oder mit mischenden Einbauten versehene Reaktionskammer umfaßt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Base ausgewählt ist aus Ammoniak, organischen Aminen und aus Alkalimetallhydroxiden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Carbonsäure ausgewählt ist aus Homo- oder Heteropolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure und aus Polyasparaginsäure und eine mittlere Molmasse im Bereich zwischen 500 und 10000 aufweist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von polymerer Carbonsäure und den Metallionen der Metallsalze im Bereich von 0,05 bis 3 liegt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze ausgewählt sind aus Salzen von Mangan, Eisen, Nickel und Cobalt und deren Mischungen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß magnetische Metalloxide hergestellt werden.
11. Redispergierbare Metalloxide oder Metallhydroxide, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 erhältlich sind.
12. Redispergierbare Metalloxide oder Metallhydroxide nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver mit einem Restwassergehalt von weniger als 5 Gew.-% oder als wäßrige Paste vorliegen.

13. Redispergierbare Metalloxide nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie ausgewählt sind aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .
14. Ferrofluide, enthaltend magnetische Metalloxide nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13.
15. Verfahren zur Steuerung der volumengewichteten mittleren Kristallitgröße von Metalloxiden oder Metallhydroxiden mit einer volumengewichteten mittleren Kristallitgröße zwischen 1 und 30 nm, wobei man aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen durch Anheben des pH-Wertes mit einer Base in Gegenwart polymerer Carbonsäuren Metallhydroxid oder Metalloxid nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 ausfällt, wobei man pro mol Metallionen in den Metallsalzen 1 bis 200 g polymere Carbonsäure einsetzt und die Menge der polymeren Carbonsäure umso höher wählt, je kleiner die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße der Metalloxide oder Metallhydroxide sein soll.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze ausgewählt sind aus Salzen von Mangan, Eisen, Nickel, Cobalt und Mischungen hiervon.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Carbonsäure ausgewählt ist aus Homo- oder Heteropolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure und aus Polyasparaginsäure und eine mittlere Molmasse im Bereich zwischen 500 und 10000 aufweist.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Base ausgewählt ist aus Ammoniak, organischen Aminen und aus Alkalimetallhydroxiden.

19. Ferrofluide, enthaltend magnetische Metalloxide, deren volumengewichtete mittlere Kristallitgröße nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18 eingestellt wurde.

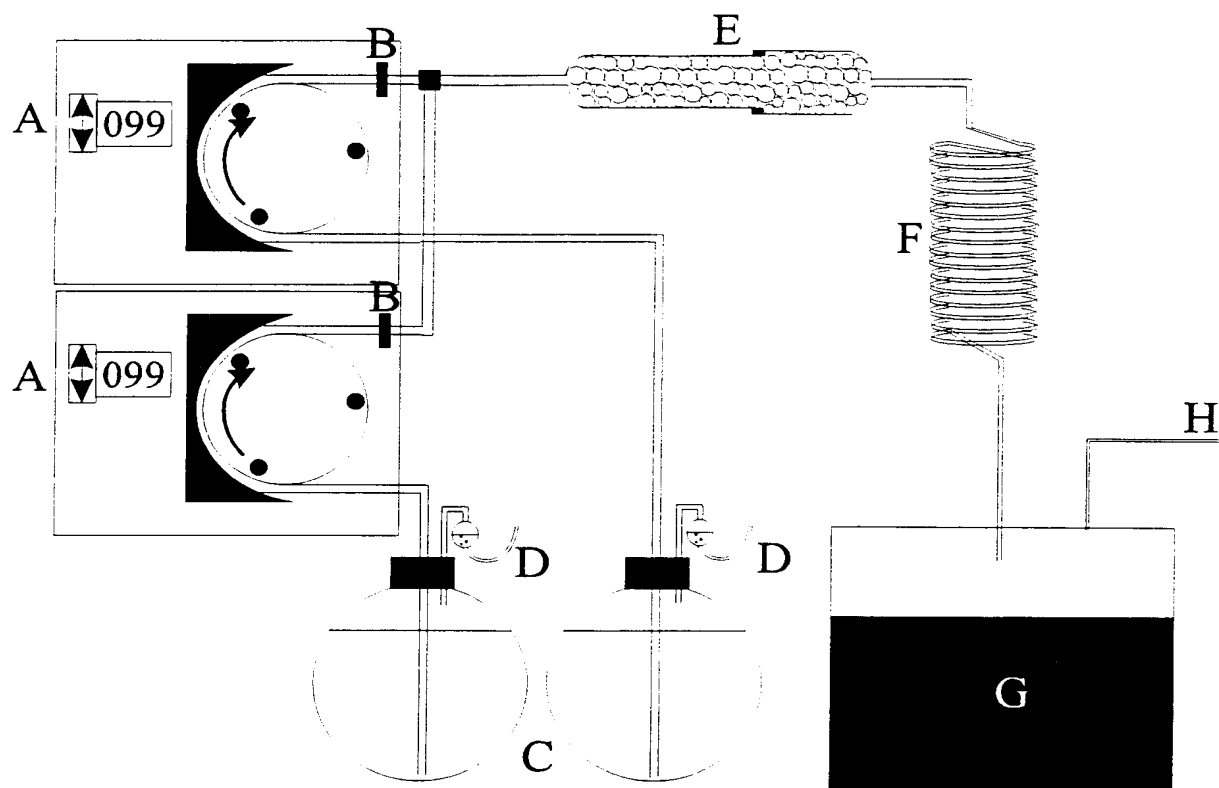


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04326

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B13/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 12 427 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 10 October 1996 (1996-10-10) column 5, line 5 -column 6, line 23 ---	1
A	US 5 045 301 A (CHOPIN THIERRY ET AL) 3 September 1991 (1991-09-03) column 1, line 52 -column 3, line 40 ---	1
A	WO 96 34829 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;BURGARD DETLEF (DE); NASS RUEDIGER (DE)) 7 November 1996 (1996-11-07) page 6, line 21 -page 8, line 33 ---	1
A	US 5 750 193 A (ASLAN MESUT ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) claims 1-4 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2000

Date of mailing of the international search report

13/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04326

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 667 716 A (ZIOLO RONALD F ET AL)  16 September 1997 (1997-09-16)  cited in the application  claims 9,14</p> <p>-----</p>	14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19512427 A	10-10-1996	WO 9631572 A EP 0819151 A JP 11503773 T US 5910522 A	10-10-1996 21-01-1998 30-03-1999 08-06-1999
US 5045301 A	03-09-1991	FR 2633605 A AT 116270 T BR 8903242 A CA 1340268 A CN 1039003 A DE 68920217 D DE 68920217 T EP 0351270 A ES 2065405 T GR 3015219 T JP 2655134 B JP 8157217 A JP 2055221 A JP 2083917 C JP 7110768 B SU 1806091 A US 5100858 A	05-01-1990 15-01-1995 13-02-1990 15-12-1998 24-01-1990 09-02-1995 24-05-1995 17-01-1990 16-02-1995 31-05-1995 17-09-1997 18-06-1996 23-02-1990 23-08-1996 29-11-1995 30-03-1993 31-03-1992
WO 9634829 A	07-11-1996	DE 19515820 A EP 0823885 A JP 11504311 T US 5935275 A	31-10-1996 18-02-1998 20-04-1999 10-08-1999
US 5750193 A	12-05-1998	DE 4334639 A DE 59405660 D WO 9510491 A EP 0723529 A JP 9503482 T	13-04-1995 14-05-1998 20-04-1995 31-07-1996 08-04-1997
US 5667716 A	16-09-1997	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04326

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B13/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 12 427 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) Spalte 5, Zeile 5 -Spalte 6, Zeile 23 ---	1
A	US 5 045 301 A (CHOPIN THIERRY ET AL) 3. September 1991 (1991-09-03) Spalte 1, Zeile 52 -Spalte 3, Zeile 40 ---	1
A	WO 96 34829 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;BURGARD DETLEF (DE); NASS RUEDIGER (DE)) 7. November 1996 (1996-11-07) Seite 6, Zeile 21 -Seite 8, Zeile 33 ---	1
A	US 5 750 193 A (ASLAN MESUT ET AL) 12. Mai 1998 (1998-05-12) Ansprüche 1-4 --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 667 716 A (ZIOLO RONALD F ET AL) 16. September 1997 (1997-09-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 9,14 -----	14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04326

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19512427 A	10-10-1996	WO 9631572 A EP 0819151 A JP 11503773 T US 5910522 A	10-10-1996 21-01-1998 30-03-1999 08-06-1999
US 5045301 A	03-09-1991	FR 2633605 A AT 116270 T BR 8903242 A CA 1340268 A CN 1039003 A DE 68920217 D DE 68920217 T EP 0351270 A ES 2065405 T GR 3015219 T JP 2655134 B JP 8157217 A JP 2055221 A JP 2083917 C JP 7110768 B SU 1806091 A US 5100858 A	05-01-1990 15-01-1995 13-02-1990 15-12-1998 24-01-1990 09-02-1995 24-05-1995 17-01-1990 16-02-1995 31-05-1995 17-09-1997 18-06-1996 23-02-1990 23-08-1996 29-11-1995 30-03-1993 31-03-1992
WO 9634829 A	07-11-1996	DE 19515820 A EP 0823885 A JP 11504311 T US 5935275 A	31-10-1996 18-02-1998 20-04-1999 10-08-1999
US 5750193 A	12-05-1998	DE 4334639 A DE 59405660 D WO 9510491 A EP 0723529 A JP 9503482 T	13-04-1995 14-05-1998 20-04-1995 31-07-1996 08-04-1997
US 5667716 A	16-09-1997	KEINE	